

SOLVENT TYPE TREATING AGENT FOR IMPARTING WATER REPELLENCY AND OIL REPELLENCY AND FINISHING METHOD

Patent number: JP63101472
Publication date: 1988-05-06
Inventor: SUZUKI YASUYUKI; TSUJIKAWA SHIRO
Applicant: DAINIPPON INK & CHEMICALS
Classification:
- **International:** C08G77/38; C09D5/00; C09K3/18; D06M13/00; D06M15/643
- **european:**
Application number: JP19860245337 19861017
Priority number(s): JP19860245337 19861017

Report a data error here

BEST AVAILABLE COPY

Abstract of JP63101472

PURPOSE: To obtain a solvent type treating agent for imparting water repellency and oil repellency, which has excellent durability and feeling to touch, by blending a fluorinated water and oil repellant with a specified carboxy-modified diorgano-polysiloxane softener. **CONSTITUTION:** A treating agent consists of a fluorinated water and oil repellant (1) and a carboxy-modified diorgano-polysiloxane softener (2) having at least two -Q-COOR₆ and being represented by the formula. In the formula, R₁, R₂, R₃, R₄ and R₅ are each a 1-20C hydrocarbon group; R₆ is H or a monovalent hydrocarbon group; A₁ and A₂ are each a 1-20C monovalent hydrocarbon group or -Q-COOR₆ (wherein Q is a bivalent hydrocarbon group); m is an integer; n is 0 or ≥1; m+n ≥ 10; m/(n+2) = 5/1-500/1. Examples of the fluorinated repellant are homopolymers of a vinyl monomer having a 4-18C fluoroalkyl or fluoroalkenyl group, copolymers of said monomers and copolymers of said monomer with a vinyl monomer contg. no fluorine.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月6日

C 09 K 3/18

1 0 4

6958-4H

C 08 G 77/38

N U F

6561-4J

C 09 D 5/00

P P G

A-7224-4J

D 06 M 13/00
15/643

1 0 8

6768-4L

6768-4L

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 溶剤型撥水撥油処理剤および加工方法

⑯ 特 願 昭61-245337

⑰ 出 願 昭61(1986)10月17日

⑱ 発 明 者 鈴木 保 之

大阪府和泉市池田下町1779-3-3-516

⑲ 発 明 者 辻 川 史 郎

愛知県名古屋市中区千種区光ヶ丘1-22-6-106

⑳ 出 願 人 大日本インキ化学工業

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

株式会社

㉑ 代 理 人 弁理士 水野 喜夫

明 細 書

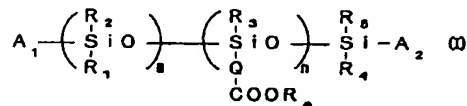
1. 発明の名称

溶剤型撥水撥油処理剤および加工方法

2. 特許請求の範囲

1. (1) フッ素系撥水撥油剤と、

(2) 一般式



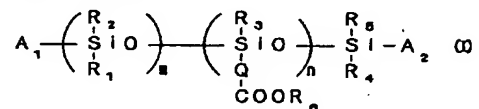
式中、 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 は炭素数1~20の1価炭化水素基、 R_6 は水素原子または1価炭化水素基、 A_1, A_2 は炭素数1~20の1価炭化水素基または $-Q-COOR_6$ であり、 Q は2価炭化水素基、 m は正の整数、 n は0または1以上の整数、 $m+n$ は少なくとも10以上、 $m/(n+2) = 5/1 \sim 500/1$ である。

で表わされ、 $-Q-COOR_6$ 基を1分子中に少なくとも2個有するカルボキシ変性ジオルガノポリシロキサン系柔軟剤、

よりなる溶剤型撥水撥油処理剤。

2. (1) フッ素系撥水撥油剤と、

(2) 一般式



式中、 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 は炭素数1~20の1価炭化水素基、 R_6 は水素原子または1価炭化水素基、 A_1, A_2 は炭素数1~20の1価炭化水素基または $-Q-COOR_6$ であり、 Q は2価炭化水素基、 m は正の整数、 n は0または1以上の整数、 $m+n$ は少なくとも10以上、 $m/(n+2) = 5/1 \sim 500/1$ である。

で表わされ、 $-Q-COOR_6$ 基を1分子中に少なくとも2個有するカルボキシ変性ジオルガノポリシロキサン系柔軟剤を併用することを特徴とする溶剤型撥水撥油加工方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、繊維織物、カーペット、原系原綿、紙、プラスチックなど多くの基材に対して撥水撥油性を付与する溶剤型撥水撥油処理剤に関する。更に詳しくは、本発明はフッ素系撥水撥油剤と特定のオルガノポリシロキサンよりなり繊維織物素材等に耐久性のある撥水撥油性を付与する溶剤型撥水撥油処理剤、及びその加工方法に関するものである。

(従来の技術とその問題点)

従来より、繊維織物などの撥水撥油処理剤として、フッ素系化合物が優れた性能を示すことはよく知られている。

しかし、こうした優れた性能も洗濯およびドライクリーニングにより、見かけ上、撥水撥油性の著しい低下を伴ない、再びこの性能を発現させるために、従来は、アイロンがけや熱プレスのような熱処理が不可欠であった。

これは、フッ素系撥水撥油処理剤の脱落あるいは構造的な問題に起因しており、撥水撥油性を十

分に発現させるためには、フルオロアルキル基またはフルオロアルケニル基の再配列が必要となるためと推測されるが、撥水撥油された繊維織物を実際に用いる消費者にとっては、ドライクリーニングそのものは業者に委託しうるとしても、洗濯後のアイロンがけはその都度面倒なものである上に、複雑な形状のものともなると、アイロンがけも決して容易なものではなく、さらにオムツカバーのように通常、アイロンがけするものではないものもあり、アイロンがけの不要な撥水撥油処理剤の出現が待たれていた。

これらの要望に答えるため、ポリイソシアネート化合物を使用する方法(特開昭 56-165072号)、ブロック化イソシアネート化合物を使用する方法(特開昭 60-151378号)等が提案されてきたが、必ずしも満足できるものでなく、特に風合がより粗剛になる欠点を有していた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らはこうした実状に鑑み、各種基材、代表的には繊維織物素材に対して特に洗濯後の撥

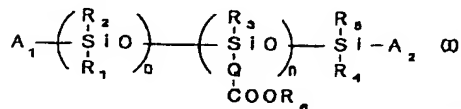
水撥油性の回復が良好で、アイロンがけや熱プレスのような熱処理を一切不要とする溶剤型撥水撥油処理剤を開発すべく鋭意研究した結果、フッ素系撥水撥油剤と特定のオルガノポリシロキサン系柔軟剤を併用してなる処理剤が耐久性や風合などに優れた性能を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

(発明の構成)

(問題点を解決するための手段)

本発明を概説すれば、その第1の発明は、

- (1) フッ素系撥水撥油剤と、
- (2) 一般式



式中、 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 は炭素数 1~20 の 1 価炭化水素基、 R_6 は水素原子または 1 価炭化水素基、 A_1, A_2 は炭素数 1~20 の 1 価炭化水素基または $-Q-COOR_6$ であり、 Q は 2 価炭化水素基、

m は正の整数、 n は 0 または 1 以上の整数、 $m+n$ は少なくとも 10 以上、 $m/(n+2) = 5/1 \sim 500/1$ である。

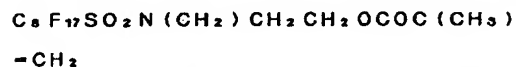
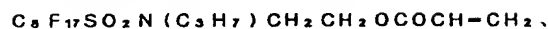
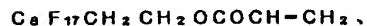
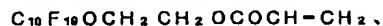
で表わされ、 $-Q-COOR_6$ 基を 1 分子中に少なくとも 2 個有するカルボキシ変性ジオルガノポリシロキサン系柔軟剤、とからなる溶剤型撥水撥油処理剤に関するものである。また、第 2 の発明は、前記第 1 の発明に係る溶剤型撥水撥油処理剤で被処理物を加工することを特徴とする撥水撥油加工方法に関するものである。

以下、本発明の構成について詳しく説明する。

本発明における撥水撥油処理剤の一必須成分である前記したフッ素系撥水撥油剤とは、 $C_4 \sim C_{18}$ なるフルオロアルキル基またはフルオロアルケニル基を有するビニル系単量体の単独重合体あるいは共重合体、またはそれらとフッ素を含まないビニル系単量体との共重合体であるが、上記フルオロアルキル基またはフルオロアルケニル基を有するビニル系単量体の代表例としては次のもの

特開昭63-101472 (3)

が挙げられる。



他方、前記フッ素を含まないビニル系単量体の代表例としてはエチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、(メタ)アクリル酸とアルコールまたはアルキルアミン(いずれも C_{20} 以下)とのエステルまたはアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニル、シロキサン結合を有するビニル系化合物などがある。これらの単量体は二種以上を併用することもできる。

これらの単独重合体あるいは共重合体はビニル重合における公知の方法によって、ラジカル開始

がともに後者の場合には、一般式(I)において n が0となることも可能である。前記一般式(I)において $m+n$ を少なくとも10とするのは、10未満であると繊維織物等に対する柔軟性、平滑性の付与効果が乏しくなるためである。また $m/(n+2)=5/1\sim 500/1$ とするのは、 $5/1$ 未満であると柔軟性、平滑性の付与効果が乏しく、 $500/1$ を越えると圧縮回復性、伸長回復性の付与効果が乏しくなるためである。

前記両成分は、例えばトルエン、キシレン、ベンゼン、 n -ヘキサン、ペブタン、ミネラルターベン、パークロルエチレン、1,1,1-トリクロルエタン等の有機溶剤に溶解して処理浴を調整し、スプレー、浸漬、キスロール等の方法により繊維織物等に付着させることが可能である。

フッ素系撥水撥油剤とカルボキシ変性ジオルガノポリシロキサン系柔軟剤との使用比率は、固型分(不揮発分)として前者/後者が $20/1\sim 1/20$ 、好ましくは $5/1\sim 1/10$ である。使用比率が $20/1$ より大きいと繊維織物等に対する撥水撥

剤を使用し溶液重合により得られる。重合体の分子量は、開始剤濃度や連鎖移動剤の種類と濃度によって好ましい範囲に調整できるが、一般には撥水性を発現させるという観点から3,000以上が好ましい。

本発明における撥水撥油処理剤のもう一方の必須成分であるカルボキシ変性ジオルガノポリシロキサン系柔軟剤は、前記の如き一般式(I)で表わされるものが使用される。前記一般式(I)において $R_1\sim R_5$ 炭素数1~20の1価炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ベンチル基、ドデシル基、ステアシル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、 β -フェニルエチル基、 α -メチル- β -フェニルエチル基、フェニル基が例示される。 $R_1\sim R_5$ としてはメチル基が最も一般的であるが、メチル基とその他の基の組合せも一般的である。 R_6 は水素原子または1価炭化水素基であり、後者としてはメチル基、エチル基、ヘキシル基が例示される。 A_1, A_2 は $R_1\sim R_5$ または $-Q-COOR_6$ であり、 A_1, A_2

油特性の耐久性付与効果や柔軟性付与効果が乏しくなり、 $1/20$ 未満であると加工初期より撥水撥油性の低下をまねくからである。

かくして得られる本発明の溶剤型撥水撥油処理剤が適用できる処理用基材としては、慣用されている繊維織物素材などをはじめとして、例えば紙、木材、皮革、毛皮、プラスチック製品(フィルム、シート、成形品)、塗料塗工面およびプラスターなど、広範囲のものがある。ここで言う繊維織物素材として代表的なものには、綿、麻、羊毛もしくは絹などの天然繊維；ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリルもしくはポリ塩化ビニルなどの合成繊維；またはレーヨンもしくはアセテートなどの半合成繊維がある。勿論これらを混合した繊維織物素材にも使用することができるし、又カーペットのごとき製品、原糸、原綿等にも使用することができる。

(実施例)

次に、本発明を実施例に基づいて更に具体的に

第2表 (撥油性)

撥油性No	表面張力	標準試液
0	—	1に及ばないもの
1	31.45	ヌジョール
2	29.6	ヌジョール/ｎ-ヘキサデカン =65/35 (体積%)
3	27.3	ｎ-ヘキサデカン
4	26.35	ｎ-テトラデカン
5	24.7	ｎ-ドデカン
6	23.5	ｎ-デカン
7	21.4	ｎ-オクタン
8	19.75	ｎ-ヘプタン

第1表 (撥水性)

撥水性No	状態
100	表面に付着湿潤のないもの
90	表面に僅かに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的な湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏両面が完全に湿潤を示すもの

第3表 (風合)

判定	触 感
SS	非常に柔らかい風合を示す
S	原反より柔らかい風合を示す
M	原反と同じ風合を示す
H	原反より硬い風合を示す

合成例1

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}=\text{CH}_2$ 80g、ステアリルアクリレート20g、1, 1, 1-トリクロロエタン 150g、ｎ-ドデシルメルカプタン 0.1g、およびアソビスイソプロピロニトリル 0.5gを容量 300mlの四つ口フラスコに仕込み、十分に窒素置換した後、65~70℃で12時間重合反応させた。反応終了後、ポリマー濃度を測定すると39.8%であった。

更に、1, 1, 1-トリクロロエタンで希釈し、ポリマー濃度15%に調整したものを含フッ素ポリマー溶液 (合成例1) とした。

合成例2

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}=\text{CH}_2$ のかわりに $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}=\text{CH}_2$ を使用した以外は、合成例1と同様にして、含フッ素ポリマー溶液 (合成例2) を調製した。

合成例3

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}=\text{CH}_2$ 60g

ベンジルメタクリレート 30g
ジオクチルマレエート 10g

を1, 1, 1-トリクロロエタン 150gに溶解し、合成例1と同様にして重合反応させた。このものを1, 1, 1-トリクロロエタンで希釈し、ポリマー濃度15%に調整したものを含フッ素ポリマー溶液 (合成例3) とした。

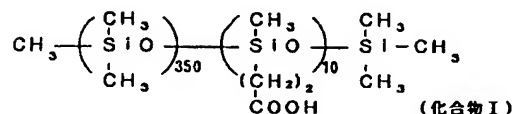
合成例4

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}=\text{CH}_2$ 70g
ステアリルアクリレート 20g
ｔ-ブチルメタクリレート 5g
3-クロロ-2-ヒドロキシ
プロピルメタクリレート 5g

を1, 1, 1-トリクロロエタン 150gに溶解し、合成例1と同様にして重合反応させ更に1, 1, 1-トリクロロエタンで希釈しポリマー濃度15%に調整したものを含フッ素ポリマー溶液 (合成例4) とした。

<実施例1~5>

合成例1の含フッ素ポリマー溶液3部に対して、
式



で表わされ、2500センチストークスの粘度を有するカルボキシ基含有ジオルガノポリシロキサンと1, 1, 1-トリクロルエタンとを第4表に示す割合にて加え合計100部とし、均一な処理溶液を調整した。この処理液にナイロンタフタ、およびポリエステルタフタを浸漬後引上げてマングルロールでウェットビックアップが20%となるように絞った。ついで100℃で2分間予備乾燥した後、170℃で30秒間加熱処理した。加工初期のもの、およびJIS L-0217・103法による洗濯を20回繰返した後、室温で24時間乾燥したものの撥水撥油性を第4表に示す。

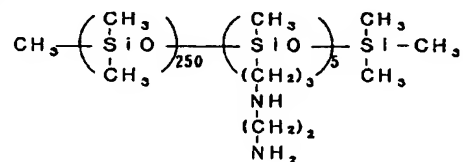
比較例1

化合物Iを使用しない以外実施例1と同様にし、て処理液を調整し、繊維織物に付着せしめた。加

で表わされ8000センチストークスの粘度を有するエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサン。

化合物C

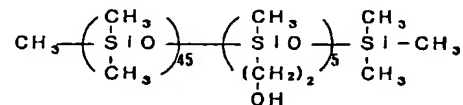
式



で表わされ1100センチストークスの粘度を有するアミノ基含有ジオルガノポリシロキサン。

化合物D

式



で表わされ170センチストークスの粘度を有するカルビノール基含有ジオルガノポリシロキサン。

実施例6～10および比較例6～8

第5表に示す通り含フッ素ポリマー溶液(合成

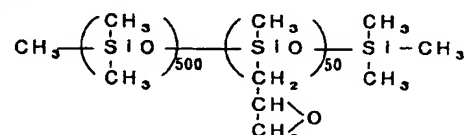
工初期および20回洗濯後の撥水撥油性を第4表に示す。

比較例2～5

化合物Iのかわりに以下に示す化合物A～Dを使用する以外は実施例1と同様にして第4表に示す割合で処理液を調整し、繊維織物に付着せしめた。加工初期および20回洗濯後の撥水撥油性を第4表に示す。

化合物A

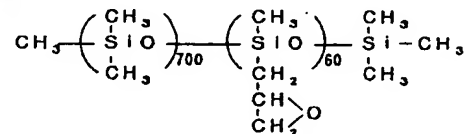
式



で表わされ8000センチストークスの粘度を有するエポキシ基含有ジオルガノポリシロキサン。

化合物B

式

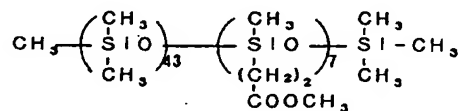


例1～4)および前記化合物I及び下記化合物II～IIIを用いて実施例1と同様にしてナイロンタフタ(ウェットビックアップ20%)、ポリエステル加工系織物(ウェットビックアップ70%)に付着せしめた結果を第5表にあわせて示す。

ただし、化合物II, IIIは次のとおりである。

化合物II

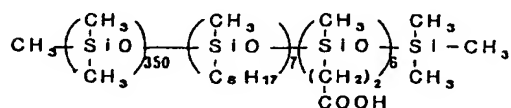
式



で表わされ200センチストークスの粘度を有するカルボキシ変性ジオルガノポリシロキサン。

化合物III

式



で表わされ2550センチストークスの粘度を有する

カルボキシ基含有ジオルガノポリシロキサン。

第4表～第5表に示される通り、本発明の溶剤型撥水撥油処理剤で処理された処理布は、柔軟な風合を示しかつ洗濯後の撥水撥油性能の回復性に優れている。

以下余白

第 5 版

試験例	試験例	試験例	試験例	試験例	比較例	比較例	比較例
6	7	8	9	10	6	7	8
合成例 1	3.0	3.0					
合成例 2		3.0			3.0		
合成例 3			3.0			3.0	
合成例 4				3.0			3.0
化合物 I		1.0	1.0	1.0			
化合物 II	1.0						
化合物 III		1.0					
1,1-トリクロロエタン	95.0	96.0	96.0	96.0	97.0	97.0	97.0
加工布の配合							
ナイロンタフタ	SS	SS	SS	SS	M	M	H
ポリエステル加工繊維物	SS	SS	SS	SS	H	H	H
絹糸織物性							
ナイロンタフタ							
加工初期	100	100	100	100	100	100	100
絹糸性							
絹糸性	4	4	6	6	7	7	7
洗濯20回後	90-100	90-100	90-100	90-100	70	50	70
絹糸性	0	0	0	0	0	0	0
絹糸性							
ポリエステル加工繊維物							
加工初期	100	100	100	100	100	100	100
絹糸性							
絹糸性	5	5	6	6	7	7	7
洗濯20回後	90-100	90-100	90-100	90-100	50-70	50	50-70
絹糸性	1	1	1	0-1	1	0	0
絹糸性							

我 4 岁

実測例	実測例	実測例	実測例	実測例	実測例	比較例	比較例	比較例	比較例
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
合成例 1	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
化合物 I	0.25	0.5	0.75	1.0	3.0	1.0			
化合物 A									
化合物 B									
化合物 C									
化合物 D						1.0			
1,1-トリクロロエタン	96.75	96.5	96.25	96.0	97.0	96.0	96.0	96.0	96.0
加工布の集合								1.0	
ナイロンタフタ	S	SS	SS	SS	SS	M	SS	S	SS
ポリエステルタフタ	S	S	SS	SS	SS	H	SS	S	SS
ポリエステルタフタ									
ナイロンタフタ									
加工初期 耐水性	100	100	100	100	100	100	90-100	100	100
加工中期 耐水性	4	4-5	4	4	3-4	4-5	4	4	4
洗濯回数 耐水性	80-90	90	90	90-100	100	50-70	70	50-70	50-70
(相変) 耐水性	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ポリエステルタフタ									
加工初期 耐水性	100	100	100	100	100	100	100	100	100
加工中期 耐水性	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	4	3-4	3	3-4
洗濯回数 耐水性	100	100	100	100	100	70	80	70-80	70-80
(相変) 耐水性	0-1	0-1	0	0	0	0-1	0	0-1	0-1

〔発明の効果〕

本発明の溶剤型撥水撥油処理剤は各種基材に適用されるが、例えば繊維織物等に適用された場合、洗濯後においてほとんど熱処理することなく、風乾によるだけで元の撥水撥油性態を回復させることが可能であり、かつ柔軟な風合が得られる。

本発明により何故にして洗濯後に撥水撥油性能
が十分に回復されるのかについては不明であるもの
の、柔軟性、平滑性が付与されることにより洗濯
中の摩擦によるフッ素系撥水撥油剤の脱落や、パー
フルオロアルキル基の配向のみだけが低減化され
ることが一因であると推察される。

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社
代理人 弁理士 水 野 喜 夫

BEST AVAILABLE COPY